

DOCKET NO.: 259621US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Bernhard DUNG, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/03901

INTERNATIONAL FILING DATE: April 15, 2003

FOR: PREPARATION OF PERYLENE-3,4:9,10-TETRACARBOXYLIC DIIMIDES AND
PERYLENE-3,4:9,10-TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE AND ALSO OF
NAPHTHALENE-1,8-DICARBOXIMIDES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 18 618.9	25 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/03901. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 LUDWIGSHAFEN
Germany

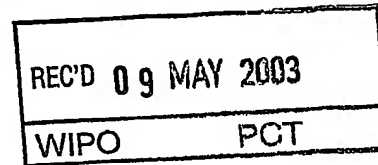
Date of mailing (day/month/year) 27 May 2003 (27.05.03)	
Applicant's or agent's file reference 0000053458	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/03901	International filing date (day/month/year) 15 April 2003 (15.04.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 25 April 2002 (25.04.02)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 April 2002 (25.04.02) ✓	102 18 618.9 ✓	DE	09 May 2003 (09.05.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer Silvie STENDER Telephone No. (41-22) 338 9926
--	--

Rec'd PCT/PTO 08 OCT 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 18 618.9

Anmeldetag: 25. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-
tetracarbonsäurediimiden und Perylen-3,4:9,10-
tetracarbonsäuredianhydrid sowie von Naphthalin-
1,8-dicarbonsäureimiden

IPC: C 09 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

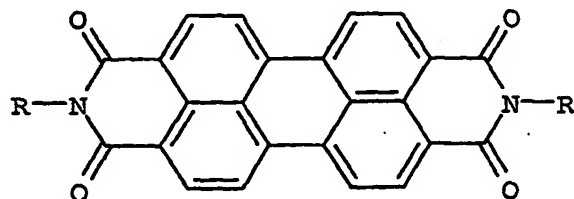
München, den 21. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Waasmaier

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

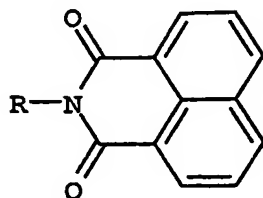
R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

Pa

2



II

5

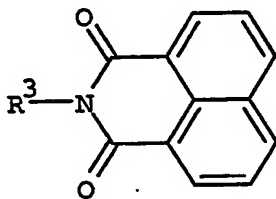
10

dadurch gekennzeichnet, daß man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert.

15

2. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der Formel IIa

20



IIa

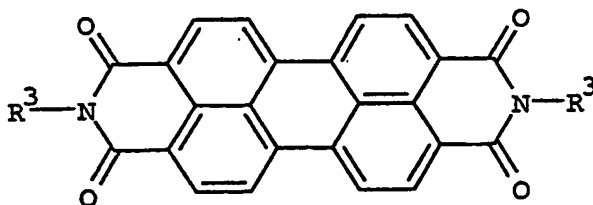
25

30

in der R³ Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils durch bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium dimerisiert und die anschließende Reoxidation der dabei als Alkalimetallsalz anfallenden Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids der Formel Ia

35

40



Ia

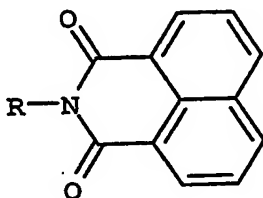
45

3

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, einer alkalimetallhaltigen Base und von Wasser vornimmt, so daß das Diimid zum Tetraalkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure verseift wird, und abschließend dieses Salz unter

Einwirkung einer wäßrigen anorganischen Säure in das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid überführt.

3. Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden der allgemeinen Formel II



II

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

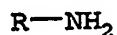
Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

4

durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin der allgemeinen Formel III



III

5

dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines polar-aprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol vornimmt.

10

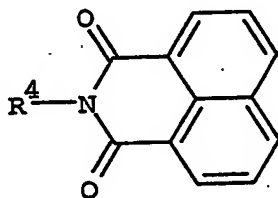
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids II und seiner Hydrolyseprodukte einer Extraktion oder einer azeotropen Destillation unter Normaldruck unterwirft und auf diese Weise das organische Lösungsmittel zusammen mit nichtumgesetztem Amin für weitere Umsetzungen zurückgewinnt.

15

20

5. Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IIb

25



IIb

30

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

35

40

45

R^4 C₁-C₃₀-Alkyl, das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert ist und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert ist;

5

Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert ist;

5

Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl.

15

20

25

30

35

40

45

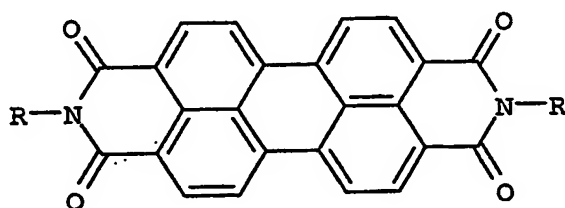
Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimiden und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid sowie von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I

10



I

15

20 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

30

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

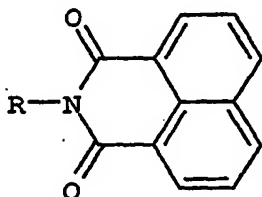
40

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

45 durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

2



II

5

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von
10 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid durch Modifizierung
des Verfahrens zur Herstellung der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der als
15 Ausgangsprodukt für diese Herstellungsverfahren dienenden
Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide II sowie neue
Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide IIb.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (I; im folgenden kurz
20 "Perylimide" genannt) finden seit langem aufgrund ihrer herausra-
genden anwendungstechnischen Eigenschaften (Farbbrillanz, hohe
thermische, chemische und photochemische Stabilität, hohe Flu-
oreszenz) als Küpenfarbstoffe, Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe
Verwendung. Weiterhin werden die Perylimide I für reprographische
25 Prozesse, in der Elektrophotographie, in Fluoreszenzsolarkollek-
toren, in der Photovoltaik, als Laserfarbstoffe, als Aktivkompo-
nente in Chemilumineszenzanwendungen, in elektrolumineszenten
Vorrichtungen und in Modellsystemen für molekulare Schalter ein-
gesetzt.

30

Es ist seit langem bekannt, daß unsubstituiertes Perylimid durch
Verschmelzen von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (im folgenden
kurz "Naphthalimid" genannt) mit Kaliumhydroxid oder Mischungen
von Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid und anschließende Reoxi-
35 dation der intermediär gebildeten "Leukoform" hergestellt werden
kann (vgl. z.B. EP-A-525 538). Bei dieser Kondensation können
Natriumacetat (EP-A-54 806) oder Glykole (US-A-3 446 810) zur Er-
höhung der Ausbeute zugesetzt werden.

40 Analog sind, allerdings in unbefriedigender Ausbeute und nur
unter erheblichem apparativen Aufwand zur Abtrennung unerwünsch-
ter Verunreinigungen, durch alkalisches Verschmelzen von N-Me-
thyl-, N-Ethyl- und N-Phenyl-naphthalimid die entsprechenden N,N'-
disubstituierten Perylimide zu erhalten (DE-PS-276 956). Weitere
45 N,N'-disubstituierte Perylimide, z.B. solche, die an den Stick-
stoffatomen durch substituierte Phenylreste oder durch funktiona-
lisierte Alkylreste substituiert sind, können nach diesem Verfah-

ren nicht hergestellt werden. Zudem ist die aus ökologischen und ökonomischen Gründen notwendige Wiederaufarbeitung der verwendeten Schmelzen sehr energieintensiv und technisch aufwendig.

- 5 In Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku 8, Seite 85-95 (1996, veröffentlicht 1997) (Chemical Abstracts 127: 264199g) ist die Herstellung von unsubstituiertem Perylimid durch Dimerisierung von Naphthalimid in Diethylenglykoldimethylether in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat und 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonen beschrieben. Nach dem hier vorgestellten Reaktionsmechanismus ist die gleichzeitige Anwesenheit der sterisch gehinderten bicyclischen Stickstoffbase, der Kalium enthaltenden Base und des chelatisierenden Lösungsmittels essentiell und führt zur Bildung eines Komplexes, welcher die Bildung des Perylimids ermöglicht.
- 15 In der zugehörigen JP-A-194 746/1997 sowie J. Org. Chem. 2001, 66, Seite 94-98 werden auch Heptan, Toluol, Chinolin und Cyclohexylamin als Lösungsmittel für die Herstellung von unsubstituiertem Perylimid eingesetzt. Weiterhin sollen in Diethylenglykoldimethylether auch N,N'-Dimethyl-, N,N'-Dioctyl-, N,N'-Dicyclohexyl-, N,N'-Diphenyl-, N,N'-Bis(p-methoxyphenyl)-, N,N'-Bis(p-chlorphenyl)-, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-, N,N'-Dibenzyl- und N,N'-Bis(p-phenylazophenyl)perylimid erhältlich sein. Die Ausbeuten für diese Produkte schwanken und liegen bei
- 20 der überwiegenden Zahl der Substrate selbst bei Verwendung extremer Basenüberschüsse (27 Äquivalente Kalium-tert.-butylat und 27 Äquivalente 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonen) nur bei < 50%.

- Dieses Verfahren hat neben den niedrigen Ausbeuten eine Reihe von weiteren Nachteilen. So läßt die Reinheit der erhaltenen substituierten Perylimide oft zu wünschen übrig. Zudem ist das Verfahren aufgrund des hohen Preises der in großem Überschuß eingesetzten bicyclischen Stickstoffbasen auch bei deren weitgehender, nur über eine aufwendige fraktionierte Destillation zu bewerkstelliger Rückführung aus Kostengründen nicht im industriellen Maßstab einsetzbar.
- 30
- 35

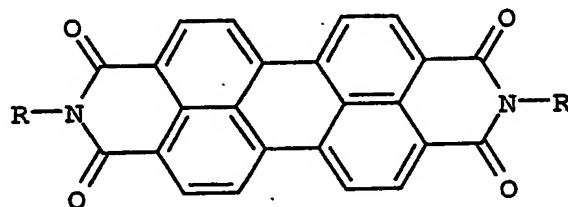
- Zur Herstellung der als Ausgangsprodukte für die Perylimidherstellung dienenden Naphthalimide II sind verschiedene von
- 40 Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid ausgehende Verfahren beschrieben: die Umsetzung mit Anilin in Essigsäure, mit tert.-Butylamin, 1,1-Dimethylpropylamin oder o-Nitroanilin in Substanz, mit primären C₁-C₄-Alkylaminen in Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Pyridin oder Picolin in Anwesenheit von Phosphortrichlorid,
- 45 Phosphorylchlorid oder Thionylchlorid sowie mit kurzkettigen, wasserlöslichen Alkylaminen in wäßrigen Medien (vgl. Pol. J.

Chem. 55, Seite 555-563 (1981), Zh. Org. Khim. 21, Seite 2415-2423 (1985), IN 141431).

Diese Verfahren sind jedoch in verschiedener Hinsicht nicht zufriedenstellend: Es werden nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt und/oder verunreinigte Produkte erhalten. Außerdem sind die Verfahren nicht universell einsetzbar. Nur wenige primäre Amine können so mit Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid umgesetzt werden, insbesondere sterisch stark gehinderte oder reaktionsträge aromatische Amine können nicht eingesetzt werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Mängeln abzuweichen und die Perylimide I und die Naphthalimide II als Vorprodukte der Perylimide I auf vorteilhafte Weise zugänglich zu machen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 30 R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch
- 35 C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 40 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

5

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

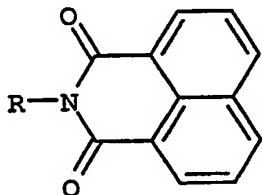
5

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

10 durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

15



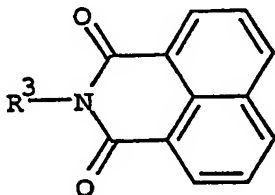
II

20

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von
30. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der Formel IIa

35



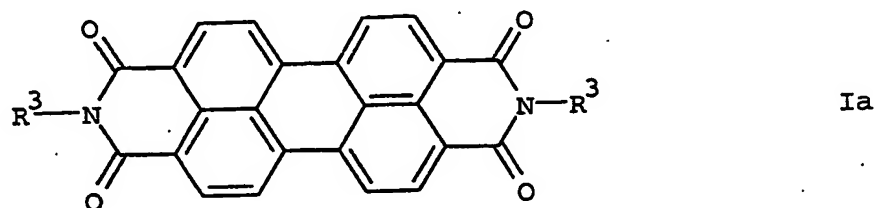
IIa

40

in der R³ Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils durch bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium dimerisiert und die anschließende Reoxidation der dabei

6

als Alkalimetallsalz anfallenden Leukoform des
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids der Formel Ia

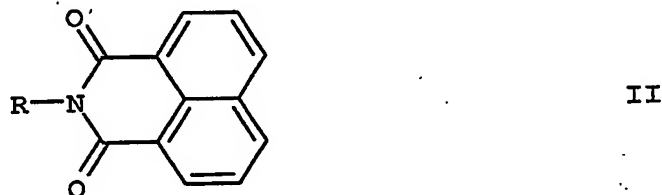


10

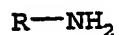
in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, einer al-
kalimetallhaltigen Base und von Wasser vornimmt, so daß das Di-
imid zum Tetraalkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbon-
15 säure verseift wird, und abschließend dieses Salz unter Einwir-
kung einer wäßrigen anorganischen Säure in das
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid überführt.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von
20 Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden der allgemeinen Formel II

25



30 durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit
einem primären Amin der allgemeinen Formel III.



III

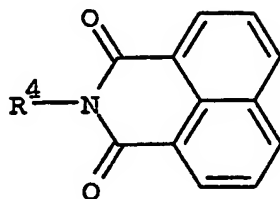
35

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umset-
zung in Gegenwart eines polar-aprotischen organischen Lösungs-
mittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder
eines sauren Übergangsmetallsalzes als Katalysator oder in Gegen-
40 wart von Phenol vornimmt.

Nicht zuletzt wurden die Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide der
allgemeinen Formel IIb

45

7



IIb

5

gefunden, in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

R^4 C_1 - C_{30} -Alkyl, das durch C_5 - C_8 -Cycloalkyl, das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl und/oder C_1 - C_6 -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, $-OCOR^1$, $-N(R^1)_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert ist und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$ unterbrochen sein kann;

15

20

C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$ und/oder $-NR^2-$ unterbrochen und/oder das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert ist;

25

Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, $-N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert ist;

30

Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, $-N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35 R^1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl;

R^2 C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl.

Alle in den Formeln I bis III auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten tragen.

Als Beispiel für geeignete R , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 (sowie deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

45

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 5 Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

10 Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Dibutylamino, N,N-Diisobutylamino, N,N-Dipentylamino, N,N-Dihexylamino, N,N-Dicyclopentylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N,N-Dicycloheptylamino, N,N-Diphenylamino und N,N-Dibenzylamino;

20 Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 25 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

30 2-Formyloxyethyl, 2- und 3-Formyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Formyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Formyloxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Formyloxyoctyl, 2-Acetoxyethyl, 2- und 3-Acetoxypropyl, 2-, 3- und 4-Acetoxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Acetoxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Acetoxyoctyl, 2-Propionyloxyethyl, 2- und 3-Propionyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Propionyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Propionyloxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Propionyloxyoctyl, 2-Benzoyloxyethyl, 2- und 3-Benzoyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Benzoyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Benzoyloxyhexyl und 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Benzoyloxyoctyl;

40

2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)propyl, 4-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)butyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)octyl und 12-(N,N-

Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)dodecyl;

Sulfamidomethyl, 2-Sulfamidoethyl, 3-Sulfamidopropyl, 4-Sulfamido-
5 butyl, 5-Sulfamidopentyl, 6-Sulfamidohexyl, 8-Sulfamido-octyl,
10-Sulfamidodecyl, 12-Sulfamidododecyl und 18-Sulfamido-octadecyl;

N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamidomethyl, 2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
10 N,N-Diphenylsulfamido)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)propyl, 4-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)butyl, 5-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)pentyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
15 N,N-Diphenylsulfamido)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)octyl, 10-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)decyl, 12-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)dodecyl und 18-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl-
20 und N,N-Diphenylsulfamido)octadecyl;

N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamidomethyl, 2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
25 N,N-Diphenylcarboxamido)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)propyl, 4-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)butyl, 5-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
N,N-Diphenylcarboxamido)pentyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-,
30 N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)octyl,
10-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)decyl, 12-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)dodecyl und 18-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)octadecyl;

35 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylcarboxymethyl,
Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-2-carboxy-
ethyl, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und
Hexyl-3-carboxypropyl, Methyl-4-carboxybutyl, Methyl-5-carboxy-
40 pentyl, Methyl-6-carboxyhexyl, Methyl-8-carboxy-octyl,
Methyl-10-carboxydecyl, Methyl-12-carboxydodecyl und
Methyl-14-carboxytetradecyl;

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl,
45 tyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und
4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropyl-
cyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohe-

10

xyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-2-morpholinyl, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-3-morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 2- und 3-Tetrahydrothienyl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

Phenyl, 1- und 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

20

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tripropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triisopropoxyphenyl;

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

11

- Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, 2-, 3- und 4-Methylbenzyl, 2-, 3- und 4-Ethylbenzyl, 2-, 3- und 4-Butylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Methoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Ethoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Butoxybenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxybenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxybenzyl, 4-Phenylazobenzyl, β -(2-, 3- und 4-Ethylphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Methylphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Methoxyphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Butoxyphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl)ethyl und β -(4-Phenylazophenyl)ethyl;
- 3- und 4-(N,N-Dimethylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Diethylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylamino)phenyl, 4-(N,N-Diphenylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Diethylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dimethylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diethylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diphenylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Diethylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)benzyl, β -[3- und 4-(N,N-Dimethylamino)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Diethylamino)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Dibutylamino)phenyl]ethyl, β -[4-(N,N-Diphenylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Diethylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)phenyl]ethyl, 4-(N,N-Dimethylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Diethylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Dibutylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Diphenylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Dimethylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Diethylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Dibutylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Diphenylamino)naphth-1-yl, 6-(N,N-Dimethylamino)naphth-2-yl, 6-(N,N-Diethylamino)naphth-2-yl, 6-(N,N-Dibutylamino)naphth-2-yl und 6-(N,N-Diphenylamino)naphth-2-yl;
- 3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)phenyl, 4-(N,N-Diphenylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)benzyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)benzyl, 4-(N,N-Diphenylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)benzyl;

12

- 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)benzyl, β -[3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[4-(N,N-Diphenylcarboxamido)phenyl]ethyl, 5 β -[3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)phenyl]ethyl und β -[3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)phenyl]ethyl;
- 10 2-, 3- und 4-(Carboxymethyl)phenyl, 2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)phenyl, 2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)phenyl, 3- und 4-(Carboxyphenyl)phenyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)phenyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxyethyl)phenyl, 2,4-, 15 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)phenyl, 3,5-Bis(carboxyphenyl)phenyl, 2-, 3- und 4-(Carboxymethyl)benzyl, 2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)benzyl, 2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)benzyl, 3- und 4-(Carboxyphenyl)benzyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)benzyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxyethyl)benzyl, 2,4-, 20 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)benzyl, 3,5-Bis(carboxyphenyl)benzyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxymethyl)phenyl]ethyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)phenyl]ethyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(Carboxyphenyl)phenyl]ethyl, β -[2,4- 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)phenyl]ethyl, β -[2,4-, 2,5- 25 und 3,5-Bis(carboxyethyl)phenyl]ethyl, β -[2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(carboxyphenyl)phenyl]ethyl, 2-, 4- und 5-(Carboxymethyl)naphth-1-yl, 2-, 4- und 5-(Carboxyethyl)naphth-1-yl, 2-, 4- und 5-(Carboxyphenyl)naphth-1-yl, 4-, 30 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxymethyl)naphth-2-yl, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxyethyl)naphth-2-yl und 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxyphenyl)naphth-2-yl.
- 35 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Perylimide I werden die entsprechend substituierten Naphthalimide II in Gegenwart eines unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittels und einer alkalimetallhaltigen Base dimerisiert (Schritt a), und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylimids I 40 ("Küpensalz") wird anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert (Schritt b).

Als Lösungsmittel sind in Schritt a) grundsätzlich alle unter den Reaktionsbedingungen gegen Basen stabilen unpolar-aprotischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb der gewählten Reaktions- 45 temperatur geeignet, in denen sich die Naphthalimide II bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Basen zumindest

partiell lösen, so daß weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen.

Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel sind bei $> 100^{\circ}\text{C}$ siedende
5 Lösungsmittel aus den folgenden Gruppen: Aliphaten (insbesondere C_8 - C_{18} -Alkane), unsubstituierte, alkylsubstituierte und kondensierte Cycloaliphaten (insbesondere unsubstituierte C_7 - C_{10} -Cycloalkane, C_6 - C_8 -Cycloalkane, die durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert sind, polycyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 18 C-Atomen), alkyl- und cycloalkylsubstituierte
10 Aromaten (insbesondere Benzol, das durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen oder einen C_5 - C_8 -Cycloalkylrest substituiert ist) und kondensierte Aromaten, die alkylsubstituiert und/oder teilhydriert sein können (insbesondere Naphthalin, das durch ein bis vier
15 C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert ist) sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Iso-
20 decan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methylcycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol,
25 o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol und Cyclohexylbenzol; Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin, 1- und 2-Ethyl-naphthalin; Kombinationen aus
30 den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können, z.B. Gemische vom Exxsol[®] Typ, und Alkylbenzolgemische vom Solvesso[®] Typ.

35 Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropylcyclohexan, Dimethylcyclohexan (alle Isomeren), Trimethylcyclohexan (alle Isomeren), Dekalin, Xylol (alle Isomeren) und Mesitylen.

40 Als Base sind in Schritt a) starke anorganische und organische alkalimetallhaltige Basen mit geringer nucleophiler Wirkung geeignet. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkalimetallhydroxide und -amide, bevorzugte organische Basen sind Alkalimetallalkoholate (insbesondere die C_1 - C_5 -Alkoholate), Alkalimetall-
45 tall(phenyl)alkylamide (insbesondere die Bis(C_1 - C_4 -alkyl)amide) und Triphenylmethyllmetallate. Bevorzugte Alkalimetalle sind

14

Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium besonders bevorzugt ist.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen
5 genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid;
Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid; Lithiummethylat,
Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natriummethylat,
Kaliummethylat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natrium-
tert.-butylat und Kalium-tert.-butylat; Lithiumdimethylamid,
10 Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropyla-
mid, Triphenylmethyllithium, Triphenylmethylnatrium und Triphe-
nylmethylkalium.

Ganz besonders bevorzugte Basen sind Lithiumdiisopropylamid,
15 Natriummethylat, Natrium-tert.-butylat und vor allem Kalium-
tert.-butylat, Kaliummethylat und Kaliumhydroxid.

Bei Verwendung der Methylate und der Hydroxide empfiehlt sich zur
Erhöhung der Reaktivität der Zusatz geringer Mengen eines stick-
20 stoffhaltigen, 5 bis 6 Ringatome aufweisenden, als Phasen-
vermittler wirkenden Heterocyclus wie Pyridin, N-Methylpiperidin,
N-Methylpiperidon, N-Methylmorpholin oder insbesondere N-Me-
thyl-2-pyrrolidon. Geeignete Einsatzmengen liegen hier im allge-
meinen bei 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Naphthalimid II.

25 Von der Alkalimetallbase werden in der Regel 1,8 bis 8 molare
Äquivalente, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 molare Äquivalente bei den
organischen Basen und 2 bis 5 molare Äquivalente bei den anorga-
nischen Basen, bezogen auf das Naphthalimid II, eingesetzt.

30 Die Alkalimetallbase kann in fester oder in gelöster Form einge-
setzt werden. Wenn die Alkalimetallbase in dem unpolar-aproti-
schen Reaktionslösungsmittel nicht ausreichend löslich ist, kann
sie in einem Alkohol, der eine höhere Basenstärke als die Alkali-
35 metallbase hat, gelöst werden. Geeignet sind vor allem tertiäre
aliphatische Alkohole, die Arylsubstituenten enthalten können und
insgesamt vier bis zwölf C-Atome aufweisen, z.B. tert.-Butanol,
2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol), 3-Methyl-3-pentanol,
3-Ethyl-3-pentanol, 2-Phenyl-2-pentanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol,
40 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol und 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-pentanol.

Die Lösungsmittelmenge hängt beim Verfahrensschritt a) von der
Art der Reaktionsführung ab. Wie weiter unten ausgeführt, ist so-
wohl eine diskontinuierliche als auch eine quasikontinuierliche
45 Fahrweise möglich.

15

Bei diskontinuierlicher (Batch-) Fahrweise muß zumindest das Naphthalimid II bei Reaktionstemperatur vollständig gelöst sein. Deshalb werden üblicherweise 5 bis 50 kg, vorzugsweise 7 bis 25 kg, Lösungsmittel je kg II eingesetzt. Wenn die Alkalimetallbase 5 als Lösung zugegeben wird, werden zusätzlich in der Regel 3 bis 10 kg Lösungsmittel je kg Base benötigt. Wenn die Alkalimetallbase als Feststoff verwendet wird, besteht im allgemeinen kein weiterer Lösungsmittelbedarf.

- 10 Bei quasikontinuierlicher Fahrweise müssen sowohl das Naphthalimid II als auch die Alkalimetallbase bei der Reaktionstemperatur vollständig gelöst sein. Die erforderliche Gesamtlösungsmittelmenge erhöht sich daher auf in der Regel 8 bis 100 kg, bevorzugt 10 bis 50 kg. Dabei bleibt die für das Naphthalimid II benötigte 15 Menge gleich, und für die Base werden je kg im allgemeinen 3 bis 50 kg, vorzugsweise 3 bis 25 kg, Lösungsmittel benötigt.

Die Reaktionstemperatur beträgt beim Verfahrensschritt a) üblicherweise 80 bis 250°C, wobei die bevorzugten Reaktions-

- 20 temperaturen durch die Reaktivität und die Löslichkeit der eingesetzten Naphthalimide II bestimmt werden. So sind bei den hochreaktiven N-alkylsubstituierten Naphthalimiden II Temperaturen von 80 bis 150°C, insbesondere 100 bis 130°C, bevorzugt. Bei gut löslichen, basenstabilen N-arylsubstituierten Naphthalimiden II 25 mittlerer Reaktivität liegt die Reaktionstemperatur bevorzugt bei 130 bis 200°C, vor allem bei 150 bis 180°C, während für schlecht lösliche, basenlabile oder reaktionsträge Naphthalimide II eine Reaktionstemperatur von 170 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 210°C, 30 besonders geeignet ist. Durch die gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren drastisch verkürzten Reaktionszeiten ist auch bei den basenlabilen Naphthalimiden II trotz der hohen Reaktionstemperaturen eine deutlich verringerte Zersetzung zu beobachten.

- So beträgt die Reaktionszeit bei diskontinuierlicher Fahrweise im 35 allgemeinen 0,1 bis 10 h, vorzugsweise 0,2 bis 6 h bzw. 0,1 bis 1 h bei basenlabilen Naphthalimiden II, und bei quasikontinuierlicher Fahrweise in der Regel 5 bis 1200 sec, vorzugsweise 5 bis 300 sec.

- 40 Üblicherweise wird die Dimerisierung bei diskontinuierlicher Fahrweise unter Normaldruck durchgeführt. Soll die Reaktionstemperatur über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen, kann man selbstverständlich auch im geschlossenen System unter dem sich entwickelnden Eigendruck oder unter Druckregelung arbeiten. Bei 45 quasikontinuierlicher Fahrweise wird üblicherweise unter einem Druck von etwa 1 bis 50 bar dimerisiert.

16

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I zweckmäßigerweise wie folgt vor:

- 5 Bei diskontinuierlicher Fahrweise löst man Naphthalimid II und gegebenenfalls den stickstoffhaltigen Reaktionsvermittler unter Erwärmen im Lösungsmittel, erhitzt unter Stickstoff und Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur, gibt dann in etwa 5 bis 60 min die Alkalimetallbase portionsweise (als Feststoff) oder in 10 0,2 bis 6 h kontinuierlich (gelöst) zu und rührt weitere 2 bis 60 min bei der Reaktionstemperatur nach. Nach Abkühlen auf 20 bis 80°C filtrierte man das ausgefallene Produkt unter Stickstoff ab und setzt es dann nach kurzer Wäsche entweder sofort feucht in Schritt b) zur Reoxidation ein, oder man extrahiert das Kùpensalz 15 mit einem geeigneten polaren Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, Ethanol oder Eisessig, unter Inertbedingungen aus dem Filterkuchen und setzt die erhaltene Extraktionslösung in Schritt b) ein. Die letztgenannte Vorgehensweise wird vorzugsweise bei der Umsetzung von arylsubstituierten Naphthalimiden II eingesetzt, da 20 die entsprechenden Kùpensalze grundsätzlich als im Reaktionsmedium unlösliche, kristalline Addukte mit unumgesetztem Naphthalimid im Verhältnis 1:2 anfallen und auf diese Weise eine aufwendige Endreinigung der gebildeten Perylimide I vermieden werden kann.
- 25 Bei quasikontinuierlicher Fahrweise bringt man sauerstofffreie, auf Reaktionstemperatur erhitzte Lösungen von Naphthalimid II und Alkalimetallbase in demselben Lösungsmittel in einem Mischkammer- oder Rohrreaktor bei einem Druck von etwa 1 bis 50 bar zur Reaktion, wobei man die Dosierate der beiden Lösungen so wählt, daß 30 sich Reaktorverweilzeiten von etwa 5 bis 1200 sec ergeben. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionsmischung kühlt man dann schnell auf 20 bis 80°C ab und arbeitet das ausgefallene Reaktionsprodukt, wie bei der diskontinuierlichen Fahrweise beschrieben, auf. 35

Die Reoxidation des als Kùpensalz vorliegenden Perylimids I (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens) wird in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels vorgenommen.

- 40 Hierfür eignen sich alle polaren Lösungsmittel, in denen das Kùpensalz löslich ist und das gebildete Perylimid I stabil ist.

- Geeignet sind z.B. polar-protische anorganische Lösungsmittel wie 45 Wasser und verdünnte wäßrige Lösungen anorganischer Säuren sowie polar-protische organische Lösungsmittel wie Alkohole, ins-

17

besondere C₁-C₆-Alkanole, und organische Säuren, insbesondere aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren mit ein bis sechs C-Atomen.

Die Reoxidation kann auch in polar-aprotischen organischen Lösungsmitteln, z.B. heterocyclischen Stickstoffbasen, durchgeführt werden. In diesem Fall können die gebildeten Perylimide I durch Zugabe von protischen Lösungsmitteln wie Methanol zur Isolierung ausgefällt werden.

- 10 Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Lösungsmittel eingesetzt werden.

Als bevorzugte Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Wasser; etwa 5 gew.-%ige Salzsäure; Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-
15 propanol, Butanol und Hexanol; Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Adipinsäure; N-Methyl-2-pyrrolidon.

Die Anwesenheit einer Säure empfiehlt sich insbesondere bei der Reoxidation zur Verseifung neigender, basenlabiler Perylimide I.
20 Wird nicht die Säure selbst als Lösungsmittel verwendet, so wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise so viel Säure zugegeben, daß ein pH-Wert von 2 bis 7 vorliegt.

Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden
25 den 10 bis 80 kg Lösungsmittel je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid II verwendet.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Sauerstoff (Luft) oder wäßrige, insbesondere etwa 5 bis 30 gew.-%ige, Wasserstoffperoxyd-
30 xidlösungen im leichten Überschuß eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 20 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 80°C.

35 Die Reaktionszeit liegt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in der Regel bei 1 bis 16 h. Bei 60 bis 65°C werden normalerweise 1 bis 3 h zur Oxidation benötigt und bei 30 bis 40°C etwa 4 bis 10 h.

40 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man trägt das in Schritt a) erhaltene Kúpensalz entweder in Form
45 des feuchten Filterpreßkuchens unter Rühren in das Lösungsmittel ein oder löst es, wie oben beschrieben, mit Hilfe des Lösungsmittels direkt vom Filter herunter, stellt erforderlichenfalls,

wie oben beschrieben, einen neutralen bis sauren pH-Wert ein, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur und leitet bei dieser Temperatur Luft ein oder gibt Wasserstoffperoxidlösung zur vollständigen Oxidation zu (erkennbar an einem Farbumschlag von schwarzviolett nach orangerot bis rot, je nach dargestelltem Perylimid I). Anschließend filtriert man das ausgefallene Endprodukt ab, wäscht mit dem verwendeten Lösungsmittel oder Wasser gründlich aus und trocknet. Gegebenenfalls kann man das gewünschte Produkt einer zusätzlichen Behandlung zur Entfernung nichtumgesetzten Naphthalimids unterziehen, indem man es 2 bis 8 h unter Rühren in der 5- bis 10-fachen Menge Eisessig unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, mit Methanol oder Wasser neutral wäscht und dann trocknet.

- 15 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Perylimide I auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise > 75%, bezogen auf den Umsatz; bei alkyl- und cycloalkylsubstituierten Naphthalimiden II ist der Umsatz nahezu quantitativ, bei arylsubstituierten Naphthalimiden II liegt der Umsatz aufgrund der oben angesprochenen Adduktbildung des intermediär gebildeten Küpensalzes mit unumgesetztem Naphthalimid grundsätzlich bei maximal 50%) hergestellt werden. Auch die bislang nicht über Dimerisierung der entsprechenden Naphthalimide zugänglichen Perylimide (z.B. solche, die an den Imidstickstoffatomen sterisch stark gehinderte Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl, 2,5- oder 2,6-Di-tert.-butylphenyl tragen) sind problemlos zu erhalten.

- Die chemische Reinheit der erfindungsgemäß hergestellten Perylimide I liegt in der Regel bereits bei > 90%. Falls für bestimmte Anwendungen gewünscht, kann ihre Reinheit durch weitere, für derartige Verbindungen übliche Reinigungsschritte wie Rekristallisation aus Halogenkohlenwasserstoffen sowie Halogen- oder Nitroaromaten, Extraktion mit polar-aprotischen organischen Lösungsmitteln wie Isobutylmethylether oder Behandlung mit einem Reduktionsmittel wie Natriumdithionit unter wäßrig-basischen Bedingungen mit anschließender Reoxidation der so gebildeten Küpensalze mit Sauerstoff unter moderaten Ausbeuteverlusten (etwa 10 bis 20%) auf > 98% erhöht werden. Die so gewonnenen hochreinen Perylimide I zeichnen sich durch besondere physikalische Eigenschaften, z.B. ausgeprägte Festkörperfluoreszenz, aus und sind damit für spezielle Anwendungen, z.B. als Elektrolumineszenzmaterialien und als Ladungserzeugungs- und/oder Ladungstransportverbindungen, geeignet. Die nach den herkömmlichen Verfahren hergestellten Perylimide weisen diese Eigenschaften nicht auf, da sie verfahrensbedingt immer durch farbige, fluoreszenzlöschende, auch

über aufwendige Reinigungsverfahren nicht abtrennbare Perylenderivate verunreinigt sind.

Wie bereits erwähnt, kann durch Modifizierung der Reoxidation des
5 Küpensalzes (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I) vorteilhaft auch Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid erhalten werden.

Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden
10 den im analog vorgenommenen Schritt a) vorzugsweise solche Naphthalimide (IIa) eingesetzt, die am Imidstickstoff die Reste R³ (Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils auch durch bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann, wie 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Phenyl, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethylphenyl, 3- und 4-Ethylphenyl, 3,5-Diethylphenyl, 3- und 4-Propylphenyl, 3,5-Dipropylphenyl, 3- und 4-Isopropylphenyl, 3,5-Diisopropylphenyl, 3- und 4-Butylphenyl und 3,5-Dibutylphenyl) tragen.

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, der in Gegenwart
25 eines inerten Lösungsmittels, einer Base und von Wasser durchgeführt wird, wird die Reoxidation mit einer Verseifung gekoppelt.

Als Lösungsmittel können dabei alle Lösungsmittel eingesetzt werden, die basenstabil sind und in denen das Küpensalz zumindest
30 partiell löslich ist.

Geeignet sind beispielsweise polar-protische Lösungsmittel wie aliphatische Alkohole, insbesondere C₃-C₆-Alkanole, und basenstabile unpolar-aprotische Lösungsmittel, insbesondere Aromaten wie
35 alkylsubstituierte Benzole und kondensierte Cycloalkane, wobei die Alkohole bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Im einzelnen seien als bevorzugte Lösungsmittel z.B. genannt:
40 Propanol, Isopropanol, Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-3-pentanol und Hexanol; Toluol, o-, m- und p-Xylol und 1,3,5-, 1,2,4- und 1,2,3-Tri-methylbenzol.

20

Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden 10 bis 80 kg Lösungsmittel je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa verwendet.

- 5 Als Base sind anorganische und organische alkalimetallhaltige Basen geeignet. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkalimetallhydroxide, bevorzugte organische Basen sind Alkalimetallalkoholate (insbesondere die C₁-C₄-Alkoholate). Bevorzugte Alkalimetalle sind Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium besonders
- 10 bevorzugt ist. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Basen eingesetzt werden.

- Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Li-
- 15 thiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Natriumpropylat, Kaliumpropylat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natriumbutylat, Kaliumbutylat, Natrium-sec.-butylat, Kalium-sec.-butylat, Natrium-tert.-butylat und Kalium-tert.-butylat.

20

In der Regel kommen 2 bis 4 kg Alkalimetallhydroxid je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa bzw. 2 bis 8 molare Äquivalente Alkalimetallalkoholat, bezogen auf IIa, zum Einsatz.

- 25 Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Sauerstoff (Luft) oder wäßrige, insbesondere etwa 5 bis 30 gew.-%ige, Wasserstoffperoxidlösungen im Überschuß eingesetzt, wobei Luft in Kombination mit Alkalimetallalkoholaten und Wasserstoffperoxid in Kombination mit Alkalimetallhydroxiden bevorzugt ist.

30

Die Anwesenheit von Wasser in zumindest stöchiometrischen Mengen ist für die Vervollständigung der Verseifungsreaktion essentiell.

- Bei Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Base in polarem
- 35 Lösungsmittel werden, unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel, vorzugsweise 50 bis 100 mol Wasser und in unpolarem Lösungsmittel 2 bis 20 mol Wasser je mol ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa zugesetzt.

- 40 Bei Verwendung von Alkalimetallalkoholaten als Base ist der Wasserbedarf unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel. Der Zusatz von Wasser erübrigt sich, wenn wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen als Oxidationsmittel dienen, bei Oxidation mit Luft werden bevorzugt stöchiometrische Mengen Wasser (d.h., im allgemeinen 0,8 bis
- 45 1,2 mol Wasser je mol IIa), vorzugsweise kontinuierlich und gleichzeitig mit der Lufteinleitung, zugesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 180°C, bevorzugt bei 70 bis 140°C.

Die Reaktionszeit hängt vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur ab und beträgt in polaren Lösungsmitteln in der Regel 3 bis 10 h, vorzugsweise 4 bis 6 h, und in unpolaren Lösungsmitteln im allgemeinen 0,1 bis 2 h, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 h.

10 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man trägt das in Schritt a) erhaltene Kúpensalz entweder in Form
15 des feuchten Filterpreßkuchens unter Rühren in das Lösungsmittel ein oder löst es mit Hilfe des Lösungsmittels direkt vom Filter herunter, gibt Base und gegebenenfalls Wasser zu, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur und leitet bei dieser Temperatur Luft ein (gegebenenfalls unter gleichzeitiger kontinuierlicher
20 Zudosierung von stöchiometrischen Wassermengen) oder gibt Wasserstoffperoxidlösung zu. Der Fortgang der Reaktion ist am Farbumschlag von schwarzviolett über tiefrot nach gelbbraun erkennbar. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das Alkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure ab und wäscht
25 mit einem Alkohol wie Isopropanol oder Propanol neutral und trocknet. Zur Überführung in das Dianhydrid trägt man das Salz in die 30- bis 100-fache Menge verdünnter wäßriger anorganischer Säure, z.B. 5 bis 10 gew.-%iger Salzsäure, ein, kocht kurz auf, filtriert nach dem Abkühlen ab, wäscht mit Wasser neutral und
30 trocknet.

Mit Hilfe dieses erfindungsgemäßen Verfahrens kann
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid vorteilhaft auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise >
35 70%, analog zur Herstellung der Perylimide I bezogen auf den Umsatz) und in hohen Reinheiten (im allgemeinen > 95%) hergestellt werden.

Die als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäßen Verfahren zur
40 Herstellung der Perylimide I und von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid dienenden Naphthalimide II können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid in Gegenwart eines polaraprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen
45 oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes

22

als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol mit primären Aminen umgesetzt wird.

- Als Lösungsmittel eignen sich dabei polar-aprotische organische
- 5 Lösungsmittel wie N,N-disubstituierte aliphatische Carbonsäureamide, insbesondere N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-carbonsäureamide, und stickstoffhaltige Heterocyclen. Ebenfalls als Lösungsmittel geeignet ist Phenol. Selbstverständlich können auch Gemische dieser
- 10 Lösungsmittel eingesetzt werden. Wird Phenol als einziges Lösungsmittel verwendet, so reicht seine Säurewirkung in der Regel aus, und es muß kein zusätzlicher saurer Katalysator zugesetzt werden.

- Als Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel seien genannt: N,N-Di-
- 15 methylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylbutyramid; N-Methyl-2-pyrrolidon, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyrimidin, N-Methylpiperidin und Pyridin; Phenol.

- 20 Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Phenol.

- Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden 2 bis 6 kg Lösungsmittel je kg Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-
- 25 anhydrid verwendet.

- Als saurer Katalysator eignen sich organische Säuren, insbesondere aliphatische C₁-C₆-Mono- und Dicarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Adipinsäure, aromatische Carbon- und
- 30 Sulfonsäuren wie Benzoesäure, Benzolsulfonsäure und o-, m- und p-Toluolsulfonsäure und anorganische Säuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, die bevorzugt in möglichst konzentrierter, wasserfreier Form eingesetzt werden, sowie organische und anorganische Salze von Übergangsmetallen wie Zink, Eisen und Kupfer, z.B.
- 35 Zinkacetat, Zinkpropionat, Zinkoxid, Eisen(II)acetat, Eisen(III)chlorid, Eisen(II)sulfat, Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)acetat und Kupfer(II)sulfat. Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.

- 40 In der Regel werden 5 bis 80 Gew.-% saurer Katalysator, bezogen auf Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, eingesetzt. Bevorzugte Mengen betragen bei den Säuren 20 bis 60 Gew.-% und bei den Übergangsmetallsalzen 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid.

23

Das Molverhältnis primäres Amin III/Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid liegt im allgemeinen bei 1:1 bis 3:1, vorzugsweise bei 1:1 bis 1,5:1.

- 5 Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 0 bis 250°C, insbesondere 0 bis 80°C bei reaktiven aliphatischen Aminen, 80 bis 160°C bei (cyclo)aliphatischen und aromatischen Aminen mittlerer Aktivität und 140 bis 250°C bei reaktionsträgen aromatischen und heteroaromatischen Aminen. Bei Temperaturen oberhalb von 120°C
- 10 wird zweckmäßigerweise unter Schutzgas wie Stickstoff gearbeitet.

- Man kann die Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuredianhydrid und primärem Amin bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 10 bar durchführen. Die Arbeitsweise unter
- 15 Druck ist vor allem beim Einsatz flüchtiger Amine (Siedepunkt \leq Reaktionstemperatur) zweckmäßig.

Die Reaktionszeit liegt in der Regel bei 0,5 bis 15 h, vorzugsweise bei 1 bis 10 h.

- 20 Verfahrenstechnisch geht man beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Naphthalimide II wie folgt vor:

- Man erhitzt die Mischung aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid,
- 25 Amin, Lösungsmittel und Katalysator unter Stickstoff etwa 0,5 bis 15 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das ausgefallene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit kaltem Lösungsmittel oder einem aliphatischen Alkohol wie Methanol und trocknet.

- 30 Soll die Umsetzung unter Druck vorgenommen werden, so verwendet man eine Druckapparatur als Reaktionsgefäß, auf die man nach dem Einfüllen der Komponenten einen Stickstoffdruck von etwa 1 bis 2 bar gibt, erhitzt anschließend die gewünschte Zeit auf die Reak-
- 35 tiontemperatur und entspannt nach dem Abkühlen.

- Durch Versetzen der Mutterlauge mit der 1- bis 3-fachen Menge Methanol kann man in beiden Fällen eine weitere Produktfraktion mit geringerer Reinheit gewinnen. Bei einigen Naphthalimiden II kann
- 40 man die Ausbeute deutlich steigern, indem man die Reaktionsmischung nach beendeter Umsetzung bei 90 bis 100°C langsam mit etwa der 5-fachen Menge einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. einer 0,5 bis 1 gew.-%igen Salzsäure, versetzt, etwa 1 h bei 90 bis 100°C nachrührt, heiß filtriert, das Produkt mit heißem Wasser
- 45 bis zum neutralen Ablauf wäscht und bei 100 bis 120°C im Vakuum trocknet. Eine Rückgewinnung des organischen Lösungsmittels, wie unten beschrieben, ist bei dieser Verfahrensvariante allerdings

24

nicht möglich. Überschüssiges Amin kann jedoch größtenteils in Form seines Hydrochlorids durch Aussalzen mit Natriumchlorid isoliert und durch Rekristallisation aus Wasser oder aliphatischen Alkoholen gereinigt werden. Nach Freisetzung des nichtumgesetzten 5 Amins mit verdünnter wäßriger Base kann dieses wieder in die Reaktion zurückgeführt werden.

- Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Naphthalimide II gewinnt man das 10 Lösungsmittel zusammen mit nichtumgesetztem Amin zurück, indem man das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Naphthalimids II einer Extraktion oder einer azeotropen Destillation unter Normaldruck unterwirft. Bei Verwendung eines derartigen Recyclats als Lösungsmittel kann das Molverhältnis Amin zu 15 Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid bis auf 1:1 erniedrigt werden. Bei der extraktiven Reinigung wird das überschüssige Amin enthaltende Lösungsmittel zweckmäßigerweise entweder basisch extrahiert und anschließend getrocknet oder über einen Aktivkohle/Alkalimetallhydroxid-Filter (vorzugsweise wird z.B. festes Kaliumhydroxid verwendet) geleitet. 20

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle Naphthalimide II vorteilhaft auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise > 80%) hergestellt werden. Auch sterisch 25 stark gehinderte Amine wie 2,6-Dimethylanilin, 2,6-Diisopropylanilin oder 2,6-Di-tert.-butylanilin und sehr reaktionsträge aromatische Amine wie p-Aminoazobenzol können problemlos umgesetzt werden.

- 30 Die chemische Reinheit der erfindungsgemäß hergestellten Naphthalimide II liegt in der Regel bereits bei > 97%. Falls gewünscht, kann ihre Reinheit durch weitere, für derartige Verbindungen übliche Reinigungsschritte wie Rekristallisation aus aliphatischen Carbonsäuren wie Essigsäure, N,N-disubstituierten 35 Carbonsäureamiden wie N,N-Dimethylacetamid oder stickstoffhaltigen Heterocyclen wie N-Methyl-2-pyrrolidon sowie Halogenkohlenwasserstoffen oder Fraktionierung in Mineralsäuren wie Schwefelsäure auf > 99% erhöht werden.

40 Beispiele

A) Herstellung von Naphthalimiden II

Beispiele 1 bis 25

25

Eine Mischung von 208,6 g (1 mol) Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid (95 %ig), x mol des primären Amins III, y g Katalysator K und z ml Lösungsmittel L wurde t h unter Stickstoff auf T°C erhitzt (in Beispiel 1 unter dem sich entwickelnden Eigendruck des 5 flüchtigen Amins).

Verfahrensvariante V1:

10 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (und Entspannen im Fall von Beispiel 1) wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt (in Beispiel 2, 3, 5, 6, 8, 11-13, 24 und 25 wurde die Ausfällung des Produkts zuvor durch einen Zusatz von etwa der gleichen Menge Methanol vervollständigt), mit dem Lösungsmittel (Beispiel 7) bzw. Methanol (restliche Beispiele) gewaschen, bis im ablaufenden Filtrat 15 kein freies Amin mehr nachweisbar war, und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Verfahrensvariante V2:

20 Nach Abkühlen auf etwa 95°C wurde das Reaktionsgemisch in 1 h unter Konstanthaltung der Temperatur mit 2 l einer 0,5 gew.-%igen Salzsäure versetzt und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde heiß abfiltriert, mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

25

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

30 ZnAc: Zinkacetatdihydrat
HAc: Essigsäure
NMP: N-Methyl-2-pyrrolidon
DMA: N,N-Dimethylacetamid
DMF: N,N-Dimethylformamid
TSS: p-Toluolsulfonsäure

35

40

45

Tabelle 1

Bsp	V	III	x [mol]	Kat. K	Y [g]	L	z [ml]	t [h]	T [°C]	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]	Smp. [°C]	Farbe
1	V1	Methylamin	1,5	HAc	100	NMP	400	4	50	95	98	207-208	farblos
2	V1	5-Nonylamin	1,2	ZnAc	80	NMP	600	3	160	87	98,5	73-74	farblos
3	V1	n-Dodecyl- amin	1,05	ZnAc	40	NMP	800	4	140	92	98	56-58	farblos
4	V1	N,N-Dimethyl- aminopropyl- amin	1,1	ZnAc	60	NMP	600	3	130	88	97	114-116	farblos
5	V1	Cyclohexyl- amin	1,1	ZnAc	80	NMP	600	4	125	96	97,5	230-232	blaß-gelb
6	V1	Cyclohexyl- amin	1,1	HAc	100	NMP	600	4	125	92	98	230-232	blaß-gelb
7	V1	Cyclohexyl- amin	1,1	-	-	Phenol	900	2	140	90	97	229-232	blaß-gelb
8	V1	Cyclohexyl- amin	1,1	ZnAc	80	DMA	800	4	125	94	98	230-232	blaß-gelb
9	V1	Anilin	1,1	ZnAc	60	NMP	600	3	125	85	98,5	201-203	farblos
10	V1	2-Methyl-ani- lin	1,1	ZnAc	80	NMP	600	3	130	81	98	220-222	farblos
11	V1	3,5-Dimethyl- anilin	1,2	ZnAc	40	NMP	400	1,5	140	84	98	200-201	farblos

Bsp	V	III	x [mol]	Kat. K	y [g]	L	z [ml]	t [h]	T [°C]	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]	Smp. [°C]	Farbe
12	V1	3,5-Dimethyl- anilin	1,2	ZnAc	80	Chino- lin	1000	1,5	160	61	97	199-201	farblos
13	V2	3,5-Dimethyl- anilin	1,2	ZnAc	30	NMP	400	2	150	99	97	199-201	farblos
14	V1	2,6-Dimethyl- anilin	1,1	ZnAc	80	NMP	400	4	185	84	99	223-225	farblos
15	V1	2,6-Diisopro- pylanilin	1,0	ZnAc	80	DMA	1000	8	155	57	97	295-297	farblos
16	V1	2,6-Diisopro- pylanilin	1,05	ZnAc	40	NMP	1000	8	202	82	98	296-298	farblos
17	V1	2,6-Diisopro- pylanilin	1,2	ZnAc	80	Chino- lin	1000	4	230	88	98,5*	298-299	farblos
18	V1	2,6-Diisopro- pylanilin	1,2	ZnAc	20	DMF	1000	8	150	54	97*	295-297	farblos
19	V1	2,6-Diisopro- pylanilin	1,1	TSS	50	NMP	850	8	202	91	98	297-299	farblos
20	V1	2,5-Di-tert.- butylanilin	1,1	ZnAc	80	NMP	850	8	202	85	98,5	198-200	farblos
21	V1	p-Aminoazo- benzol	1,0	ZnAc	80	NMP	650	4	140	80	98,5	278-279	orange- gelb
22	V1	p-Aminoazo- benzol	1,0	ZnAc	80	DMA	700	4	140	76	98	277-279	orange- gelb
23	V1	p-Aminoazo- benzol	1,0	ZnAc	80	Chino- lin	1000	2,5	160	79	98,5	278-279	orange- gelb

Bsp	V	III	x [mol]	Kat. K	Y [g]	L	z [ml]	t [h]	T [°C]	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]	Smp. [°C]	Farbe
24	V1	Benzylamin	1,05	ZnAc	60	NMP	600	6	130	92	98	194-196	farblos
25	V1	4-Methoxy- benzylamin	1,05	ZnAc	80	NMP	600	6	130	87	98,5	187-188	farblos

*: nach Rekristallisation aus Eisessig

Beispiele 26 bis 28: Rückgewinnung von Amin und Lösungsmittel

Beispiel 26: Rein extraktive Aufreinigung

5

1 l des abgetrennten Lösungsmittel/Amin-Gemisches aus Beispiel 16 wurde mehrfach mit einer 2 gew.-%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-lösung extrahiert, bis im wäßrigen Extrakt keine Naphthalsäurederivate mehr feststellbar waren, mit Wasser hydroxidfrei gewaschen und anschließend über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Das so gewonnene Lösungsmittelrecyclat (950 ml) enthielt 18,3 g/l 2,6-Diisopropylamin und konnte für die gleiche Umsetzung ohne Einschränkungen wieder eingesetzt werden (vgl. Beispiel 29); abhängig von der Menge an unpolaren Verunreinigungen im Naphthalsäureanhydrid bzw. von der Reinheit des eingesetzten primären Amins mußte alle 2 bis 5 Zyklen eine destillative Aufarbeitung des Lösungsmittels gemäß Beispiel 27 oder eine Aktivkohlebehandlung erfolgen.

20 Beispiele 27 bis 28: Kombinierte extraktive und destillative Aufreinigung

1 l des abgetrennten Lösungsmittel/Amin-Gemisches aus Beispiel 16 (Beispiel 27) bzw. Beispiel 21 (Beispiel 28) wurde mehrfach mit einer 2 gew.-%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-lösung extrahiert, bis im wäßrigen Extrakt keine Naphthalsäurederivate mehr feststellbar waren, und anschließend bei Normaldruck ohne Kolonne unter Stickstoff destilliert; der bis zu einer Temperatur von 180°C übergehende Vorlauf wurde verworfen. In Beispiel 27 wurden 870 ml eines farblosen N-Methyl-2-pyrrolidondestillates, in Beispiel 28 840 ml eines gelbgefärbten Chinolindestillates erhalten, welche 34,2 g 2,6-Diisopropylanilin bzw. 33,1 g p-Aminoazobenzol enthielten; die Rückgewinnungsrate an Lösungsmittel betrug in beiden Fällen 95%, die an nichtumgesetztem Amin 84% (Beispiel 27) bzw. 81% (Beispiel 28).

Beispiel 29: Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 16 mit aufgereinigtem Lösungsmittel aus Beispiel 26

40 Die Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 16 mit 1 l aufgereinigtem Lösungsmittel aus Beispiel 26 und einer auf 1 mol reduzierten Menge an neuzugesetztem primärem Amin III lieferte, unter Beibehaltung aller anderen Reaktionsparameter, 296,2 g N-2',6'-Diisopropylphenylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (II) als weißes, kristallines Pulver mit einer Reinheit von 98%, was einer Ausbeute von 85% entspricht.

45

30

B) Herstellung von Perylimiden I

Beispiele 30 bis 83

- 5 Eine Lösung von 0,1 mol (a g) des Naphthalimids II in b₁ ml des Lösungsmittel L₁ wurde unter Rühren unter Stickstoff auf T₁°C erhitzt.

- Bei dieser Temperatur wurden x molare Äquivalente ("mÄq") (y g) der Base B entweder als Lösung (L₂) in 150 ml tert.-Butylalkohol (TBA) bzw. 100 ml tert.-Amylalkohol (TAA) so zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur nicht mehr als 5°C unter T₁°C abfiel, wobei die niedriger siedenden Hilfslösungsmittel TBA bzw. TAA kontinuierlich abdestilliert wurden, oder portionsweise als Feststoff zugegeben.

- In Beispiel 32-33 wurden vor der Zugabe der Base noch 4,0 g NMP, in Beispiel 42-43 3,0 g NMP, in Beispiel 54-55 4,5 g NMP, in Beispiel 72-73 7,5 g NMP und in Beispiel 80-81 5,0 g NMP als Phasenvermittler zugesetzt.

- Nach einer Nachrührzeit von t₁ h bei T₁°C und Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 30°C (Beispiel 30-45) bzw. 60°C (Beispiel 46-83) wurde der ausgefallene, schwarzviolette Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert, nacheinander mit 200 ml des Lösungsmittels L₁ sowie 200 ml Tetrahydrofuran (Beispiel 30-37) bzw. Petrolether (Beispiel 38-83) gewaschen und dann unter Rühren in 500 ml des Lösungsmittels L₃ eingetragen (Beispiel 30-45) bzw. mit 750 ml des heißen Lösungsmittels L₃ (Beispiel 46-83) extrahiert.

- Die entstandene Suspension bzw. Lösung wurde durch portionsweise Zugabe von Eisessig oder halbkonzentrierter Schwefelsäure auf den jeweils gewünschten pH-Wert p eingestellt und dann gemäß den folgenden Verfahrensvarianten reoxidiert, wobei die Reoxidation durch einen Farbumschlag von schwarzviolett nach dunkelrot bis orangerot (je nach dem eingesetzten Substrat) bis zur Farbkonzanz zu verfolgen war:

Verfahrensvariante VA: Reoxidation mit Wasserstoffperoxid

- 35 ml einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung wurden zugegeben, dann wurde der Ansatz t₃ h auf T₃°C erhitzt und anschließend unter Abkühlen auf Raumtemperatur 1-2 h nachgerührt.

- 45 Verfahrensvariante VB: Reoxidation mit Luftsauerstoff

31

Der Ansatz wurde auf $T_3^\circ\text{C}$ erhitzt, dann wurde t_3 h Luft (ca. 50-60 l/h) eingeleitet. Anschließend wurde der Ansatz unter langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur und weiterer Luftzufuhr 3-4 h nachgerührt.

5

Die Aufarbeitung erfolgte bei beiden Verfahrensvarianten (in Beispiel 30, 31 und 36 nach Zugabe von 500 ml verdünnter Schwefelsäure) durch kurzes Erhitzen auf $70-80^\circ\text{C}$, Abfiltrieren des ausgefallenen Produkts und Waschen zunächst mit Wasser und dann mit

10 Methanol bis zum neutralen Ablauf und Trocknen bei 100°C im Vakuum.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die bei Beispiel 46-83 in

15 Klammern angegebenen Ausbeuten sind jeweils auf den maximal möglichen Umsatz von 50% bezogen.

Dabei bedeuten:

20 Exxsol: Exxsol® D 80; Gemisch aus hochsiedenden (Sdp. $> 230^\circ\text{C}$) Mono- und Bicycloalkanen aus dem Rohöl-Crackprozeß (Exxon Chemicals Inc.)

B1: Kalium-tert.-butylat

B2: Kaliummethyllat

25 B3: Kaliumhydroxid

TBA: tert.-Butylalkohol

TAA: tert.-Amylalkohol

verd. HCl: 5 gew.-%ige Salzsäure

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÅq]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
30	VA	1	21,1	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	10	40	4	19,2/92	> 95
31	VB	1	21,1	Xylol	300	120	B2	2,2/17,5	-	5,0	Methanol	9	60	2	18,8/90	> 95
32	VA	1	21,1	Exxsol	250	130	B3	2,5/13,9	-	5,0	verd.HCl	< 1	40	4	18,4/88	> 95
33	VB	1	21,1	Xylol	300	130	B2	2,4/19,1	-	2,0	NMP	6-7	60	2	17,8/85	> 95
34	VA	2	32,3	Dekalin	300	130	B2	2,4/19,1	-	3,5	Methanol	6-7	40	4	26,7/83	> 98
35	VB	2	32,3	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Eisessig	2-3	50	3	24,1/75	> 98
36	VA	3	36,6	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	9	40	4	30,9/85	> 98
37	VB	3	36,6	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Eisessig	2-3	50	3	29,8/82	> 98
38	VA	4	28,2	Xylol	500	130	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	5-6	40	4	21,3/76	> 95
39	VA	4	28,2	Exxsol	450	140	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Methanol	5-6	40	4	21,9/78	> 95
40	VA	6	27,9	Mesitylen	200	120	B2	2,4/19,1	-	1,0	verd.HCl	< 1	40	4	21,1/76	> 98
41	VB	6	27,9	Mesitylen	200	120	B2	2,4/19,1	-	1,0	verd.HCl	< 1	60	2	20,5/74	> 98
42	VA	6	27,9	Exxsol	250	120	B2	2,2/17,5	-	0,5	Eisessig	2-3	40	4	23,6/85	> 98
43	VB	6	27,9	Exxsol	250	120	B2	2,2/17,5	-	0,5	Eisessig	2-3	50	3	23,0/83	> 98
44	VA	6	27,9	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Eisessig	2-3	40	4	25,0/90	> 98
45	VB	6	27,9	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Eisessig	2-3	50	3	24,4/88	> 98
46	VA	9	27,3	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	-	0,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(86)	> 95
47	VB	9	27,3	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	-	0,5	Wasser	3-4	50	3	11,4/(84)	> 95
48	VA	10	28,7	Xylol	400	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	3-4	40	4	13,0/(91)	> 98
49	VB	10	28,7	Xylol	400	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	3-4	50	3	12,0/(87)	> 98
50	VA	10	28,7	Dekalin	400	160	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Methanol	3-4	40	4	13,3/(93)	> 98
51	VB	10	28,7	Dekalin	400	160	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Methanol	3-4	50	3	12,7/(89)	> 98

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÄq]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
52	VA	13	30,1	Mesitylen	500	180	B1	2,2/24,6	-	1,0	Wasser	3-4	40	4	12,4/(83)	> 98
53	VB	13	30,1	Mesitylen	500	180	B1	2,2/24,6	-	1,0	Wasser	3-4	50	3	12,1/(81)	> 98
54	VA	13	30,1	Exxsol	500	180	B2	2,2/17,5	-	0,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(78)	> 95
55	VB	13	30,1	Exxsol	500	180	B2	2,2/17,5	-	0,5	Wasser	3-4	50	3	11,5/(77)	> 95
56	VA	13	30,1	Dekalin	500	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	40	4	13,0/(87)	> 95
57	VB	13	30,1	Dekalin	500	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	50	3	12,6/(84)	> 95
58	VA	14	30,1	Exxsol	400	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	50	3	12,4/(83)	> 98
59	VB	14	30,1	Exxsol	400	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	60	2	12,6/(84)	> 98
60	VA	14	30,1	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	50	3	13,3/(89)	> 98
61	VB	14	30,1	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	60	2	13,2/(88)	> 98
62	VA	16	35,7	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	3-4	50	3	15,3/(86)	> 98
63	VB	16	35,7	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	3-4	60	2	14,8/(83)	> 98
64	VA	16	35,7	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	50	3	16,3/(92)	> 98
65	VB	16	35,7	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	60	2	16,0/(90)	> 98
66	VA	20	38,6	Mesitylen	300	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Methanol	3-4	50	3	16,1/(84)	> 98
67	VB	20	38,6	Mesitylen	300	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Methanol	3-4	60	2	16,1/(84)	> 98
68	VA	20	38,6	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	50	3	16,7/(87)	> 98
69	VB	20	38,6	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	60	2	16,3/(85)	> 98
70	VA	21	37,7	Exxsol	800	200	B1	2,1/23,5	-	3,0	Wasser	5-6	30	6	14,5/(77)	> 95
71	VB	21	37,7	Exxsol	800	200	B1	2,1/23,5	-	3,0	Wasser	5-6	30	6	14,3/(76)	> 95
72	VA	21	37,7	Dekalin	600	180	B2	2,2/17,5	-	2,0	Wasser	5-6	30	6	15,2/(81)	> 95
73	VB	21	37,7	Dekalin	600	180	B2	2,2/17,5	-	2,0	Wasser	5-6	30	6	14,8/(79)	> 95

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÄq]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
74	VA	21	37,7	Dekalin	750	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	5-6	30	6	15,4/(82)	> 95
75	VB	21	37,7	Dekalin	750	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	5-6	30	6	15,4/(82)	> 95
76	VA	24	28,7	Exxsol	500	160	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	40	4	11,3/(79)	> 96
77	VB	24	28,7	Dekalin	500	160	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	60	2	11,1/(78)	> 96
78	VA	25	31,7	Mesitylen	600	160	B1	2,2/24,6	-	2,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(74)	> 96
79	VB	25	31,7	Mesitylen	600	160	B1	2,2/24,6	-	2,5	Wasser	3-4	60	2	11,4/(72)	> 96
80	VA	25	31,7	Dekalin	500	180	B2	2,2/17,5	-	1,0	Wasser	3-4	40	4	12,1/(77)	> 96
81	VB	25	31,7	Dekalin	500	180	B2	2,2/17,5	-	1,0	Wasser	3-4	60	2	12,1/(77)	> 96
82	VA	25	31,7	Dekalin	600	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	40	4	13,4/(85)	> 96
83	VB	25	31,7	Dekalin	600	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	60	2	12,9/(82)	> 96

Beispiele 84 bis 87: Quasikontinuierliche Fahrweise

Eine Lösung von 0,1 mol der Naphthalimide II aus den Beispielen 1
5 (21,1 g; Beispiel 84), 6 (27,9 g; Beispiel 85), 13 (30,1 g; Bei-
spiel 86) und 16 (35,7 g; Beispiel 87) in jeweils 500 ml 120°C
heißem Dekalin wurde kontinuierlich in einem Rohrreaktor mit Y-
förmiger Mischdüse (Innendurchmesser 1 mm) bei 180°C mit einer
ebenfalls 120°C heißen Lösung von 0,22 mol (24,6 g) Kalium-tert.-
10 butylat in 400 ml Dekalin gemischt und zur Reaktion gebracht. Die
Zudosierungsgeschwindigkeiten der beiden Lösungen und die Rohrdi-
mensionen wurden so gewählt, daß sich Reaktor-Verweilzeiten von
120 sec ergaben.

15 Das jeweils aus dem Reaktor austretende Reaktionsgemisch wurde
auf 50°C abgeschreckt, gemäß Verfahrensvariante VA mit Wasser-
stoffperoxid reoxidiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Es wurden 19,0 g (Beispiel 84), 22,7 g (Beispiel 85), 12,0 g
20 (Beispiel 86) bzw. 15,5 g (Beispiel 87) der entsprechenden Peryl-
imide I erhalten, was auf den Umsatz bezogenen Ausbeuten von je-
weils 91%, 82%, 80% bzw. 87% entspricht. Die Produktreinheiten
lagen bei > 95% (Beispiele 84 und 86) bzw. > 98% (Beispiele 85 und
87).

25

Beispiele 88 und 89: Rückgewinnung von Naphthalimid II

Die Rekristallisation des nach der Extraktion des Küpensalzes am
Ende der Dimerisierung verbleibenden Filterkuchens aus Beispiel
30 56 (Beispiel 88) bzw. Beispiel 64 (Beispiel 28) aus N-Me-
thyl-2-pyrrolidon lieferte 15,4 g bzw. 17,0 g des entsprechenden
unumgesetzten Naphthalimids II mit einer Reinheit > 97%, was einer
Rückgewinnungsrate von 90% (Beispiel 88) bzw. 88% (Beispiel 89)
entspricht.

35

Beispiel 90: Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 64 mit
aufgereinigtem Naphthalimid aus Beispiel 89

40 Die Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 64 mit 35,7 g aufge-
reinigtem N-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalimid aus Beispiel 89
ergab 16,2 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)perylene-
3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid als orangerotes, kristallines
Pulver mit einer Reinheit > 98%, was einer Ausbeute von 91% ent-
45 spricht.

B) Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

Beispiel 91

- 5 Das gemäß der in Beispiel 44 beschriebenen Vorgehensweise erhaltene Kùpensalz von N,N'-Dicyclohexylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid wurde unter Rùhren in 500 ml Toluol suspendiert, portionsweise mit insgesamt 0,4 mol (27,2 g) Natriumethylat versetzt und auf 100°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden
- 10 den unter Rùhren kontinuierlich über einen Zeitraum von 20 min insgesamt 60 ml einer 15 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert.

- 15 Nach einer Nachrùhrzeit von 10 min und Abkùhlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene gelbbraune Niederschlag abfiltriert, mit Isopropanol neutral gewaschen, in die 50-fache Menge an 10 gew.-%iger Salzsäure eingetragen, 10 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekùhlt, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

- 20 Es wurden 17,3 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid als dunkelrotes amorphes Pulver mit einer Reinheit > 97% erhalten, was einer Ausbeute von 88% entspricht.

25 Beispiel 92

- Das gemäß der in Beispiel 56 beschriebenen Vorgehensweise erhaltene Kùpensalz von N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid wurde mit insgesamt
- 30 600 ml einer sauerstofffreien, 60°C warmen Mischung aus Isopropanol und Wasser im Verhältnis 4:1 aus dem Filterkuchen der Dimerisierungsreaktion extrahiert und mit 90 g Kaliumhydroxid versetzt.

- 35 Nach einer Nachrùhrzeit von 5 h bei 80°C und Abkùhlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene gelbbraune Niederschlag abfiltriert, mit Isopropanol neutral gewaschen, in die 50-fache Menge an 10 gew.-%iger Salzsäure eingetragen, 10 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekùhlt, abfiltriert, mit Wasser
- 40 neutral gewaschen und getrocknet.

- Es wurden 8,2 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid als dunkelrotes amorphes Pulver mit einer Reinheit > 98%, was einer Ausbeute von 84%, bezogen auf den maximal möglichen Umsatz von
- 45 50%, entspricht.

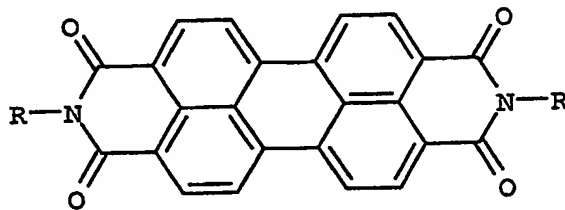
Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimiden und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid sowie von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden

5

Zusammenfassung

Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I

10



I

15

(R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

20

25

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

30

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

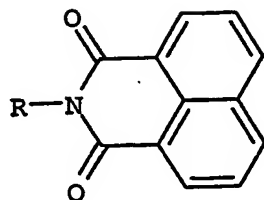
R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

40 R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl)

durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

45

2



II

5 indem man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem
10 unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalime-
tallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die
dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegen-
wart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert,

15 sowie Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid
und Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden.

20

25

30

35

40

45